

Capacitor arrangement and production method therefor

Patent number: DE4336001

Publication date: 1995-04-27

Inventor: WERSING WOLFRAM [DE]; BRUCHHAUS RAINER DR [DE]

Applicant: SIEMENS AG [DE]

Classification:

- international: H01L27/105; H01G4/10; G11C11/22

- european: H01L21/02B3B

Application number: DE19934336001 19931021

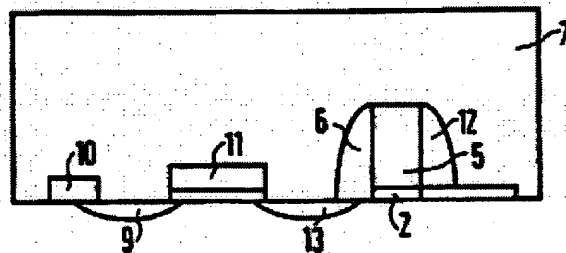
Priority number(s): DE19934336001 19931021

Also published as:

JP7161838 (A)

Abstract of DE4336001

It is proposed to arrange ferroelectric capacitors vertically with respect to a monocrystalline substrate (1). Optimal ferroelectric layer (3) production is achieved by epitaxy over at least one buffer layer (2) at optimally high deposition temperatures. After structuring of the epitaxial ferroelectric layer, the electrodes (6) are applied laterally. By combination with a read and write circuit integrated in the substrate (1), the capacitor arrangement can be used for producing large-scale integrated semiconductor memory modules.



Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑩ DE 43 36 001 A 1

⑤1 Int. Cl. 6:
H 01 L 27/105
H 01 G 4/10
// G11C 11/22

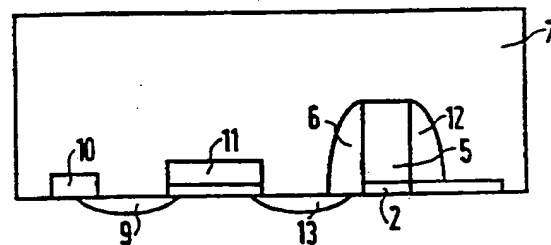
②1 Aktenzeichen: P 43 36 001.7
②2 Anmeldetag: 21. 10. 93
④3 Offenlegungstag: 27. 4. 95

⑦1 Anmelder:
Siemens AG, 80333 München, DE

⑦2 Erfinder:
Wersing, Wolfram, 85551 Kirchheim, DE; Bruchhaus,
Rainer, Dr., 81371 München, DE

⑤4 Kondensatoranordnung und Herstellverfahren dafür

⑤7 Es wird vorgeschlagen, ferroelektrische Kondensatoren vertikal zu einem monokristallinen Substrat (1) anzuordnen. Die Herstellung optimaler ferroelektrischen Schicht (3) gelingt durch eine Epitaxie über zumindest einer Bufferschicht (2) bei optimal hohen Abscheidetemperaturen. Nach dem Strukturieren der epitaktischen ferroelektrischen Schicht werden die Elektroden (6) seitlich aufgebracht. Durch Kombination mit im Substrat (1) integrierter Auslese- und Schreibschaltung läßt sich die Kondensatoranordnung zur Herstellung hochintegrierter Halbleiterspeicherbausteine verwenden.



DE 43 36 001 A 1

BEST AVAILABLE COPY

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 03. 95 508 017/173

7/28

Beschreibung

Dünne Schichten von ferroelektrischen Materialien, wie beispielsweise der Perowskite aus der Familie der Bleizirkonattitanate (PZT) werden als Dielektrikum für ferroelektrische Kondensatoren in neuartigen Halbleiterspeichern verwendet. Gegenüber den bei herkömmlichen Halbleiterspeichern verwendeten siliziumhaltigen Materialien besitzen Speicherzellen mit ferroelektrischen Kondensatoren zwei wesentliche Vorteile. Die Polarisation des Ferroelektrikums läßt sich durch Anlegen geeigneter Spannungen zwischen zwei Zuständen hin- und herschalten. Die so in den Speicher eingeschriebene Information bleibt auch nach Abschalten der Betriebsspannung erhalten, so daß ein nicht flüchtiger Datenspeicher erhalten wird. Außerdem besitzen Ferroelektrika eine um ca. zwei Größenordnung höhere dielektrische Permittivität, so daß ein ferroelektrischer Kondensator bei gleichem Volumen eine entsprechend höhere Kapazität besitzt als ein in herkömmlichen Speicherzellen verwendeter Kondensator. Somit wird es möglich, eine Ladung bzw. eine Information auf wesentlich kleinerer Fläche zu speichern. Dies ermöglicht zum einen die Herstellung höher integrierter Halbleiterbausteine mit höherem Speicherinhalt und andererseits die Vereinfachung des Speicheraufbaus, da planare ferroelektrische Kondensatoren verwendet werden können und somit auf die Ausnutzung der "dritten Dimension" für die Speicherzelle verzichtet werden kann.

Halbleiterspeicher mit ferroelektrischen Kondensatoren sind zum Beispiel aus R. Cuppens, P. K. Larsen und G. A. C. M. Spierings Microelectronic Engineering 19 (1992). Seiten 245 bis 252 bekannt. Diese besitzen einen stapelförmigen und parallel zum Substrat ausgerichteten Schichtaufbau, dessen einzelne Schichten nacheinander erzeugt werden. Somit sind alle Einzelschichten und damit auch die Grenzflächen zwischen den einzelnen Schichten notwendigerweise den Prozeßbedingungen, insbesondere den Prozeßtemperaturen zur Herstellung der nachfolgenden Schichten ausgesetzt. Ferroelektrische Schichten mit den erwähnten günstigen Eigenschaften erfordern zur Herstellung jedoch hohe Prozeßtemperaturen von 450 bis ca. 900°C. Dies erfordert eine Grundlektrode mit ausreichender thermischer Stabilität, wobei die Auswahl geeigneter Materialien stark eingeschränkt ist. Außerdem bedingt die begrenzte thermische Stabilität der Grundlektrode eine Einschränkung bei den Prozeßtemperaturen und -zeiten beim Abscheiden der ferroelektrischen Schicht. Dies führt zu nicht optimierbaren ungünstigen Eigenschaften, die außerdem durch Diffusionsvorgänge zwischen Elektrode und ferroelektrischer Schicht weiter verschlechtert werden.

Zum Erreichen optimaler günstiger Eigenschaften von ferroelektrischen Kondensatoren sind einkristalline, epitaktisch aufgewachsene ferroelektrische Schichten erforderlich. Solche lassen sich jedoch über den bislang hauptsächlich verwendeten Platingrundelektroden nicht erzeugen, da diese auf Silizium nur polykristallin und kristallographisch unorientiert oder nur schwach orientiert herstellbar sind.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher das Problem zugrunde, verbesserte ferroelektrische Kondensatoren mit monokristallinen ferroelektrischen Schichten anzugeben, die sich in einfacher Weise herstellen lassen und für Halbleiterspeicher verwendet werden können.

Dieses Problem wird erfindungsgemäß durch eine Kondensatoranordnung nach Anspruch 1 gelöst.

Weitere Ausgestaltungen der Erfindung und ein Verfahren zur Herstellung dieser Kondensatoranordnung sind weiteren Ansprüchen zu entnehmen.

Die erfindungsgemäßen Kondensatoren weisen vertikal zum Substrat angeordnete Elektroden auf. Dies hat den Vorteil, daß die Elektroden nach der Erzeugung der ferroelektrischen Schicht aufgebracht werden können. Damit ist die Erzeugung bzw. Abscheidung der ferroelektrischen Schicht unabhängig vom Elektrodenmaterial und von der Art und Ausbildung der Elektroden. Die ferroelektrische Schicht ist daher als epitaktische Schicht über dem monokristallinen Halbleitersubstrat ausgebildet. Eine oder gegebenenfalls mehrere Bufferschichten zwischen Substrat und ferroelektrischer Schicht können zur Gitteranpassung und als Diffusionsbarriere dienen. Die infolge dessen einkristallinen ferroelektrischen Schichten besitzen für Kondensatoren optimale Eigenschaften. Sie weisen ein ausgeprägtes Hystereseverhalten auf, lassen sich einfach polarisieren bzw. schalten und behalten diese Eigenschaften auch noch nach ca. 10^{16} Schaltzyklen bei. Die Grenzflächen zu den Elektroden sind stabil, da sie nicht mehr den Bedingungen zur Schichtabscheidung der ferroelektrischen Schicht ausgesetzt sind. Es treten daher keine störenden Diffusionsprozesse zwischen Elektroden und ferroelektrischer Schicht auf, da die Elektroden bei nur mäßig erhöhter Temperatur aufgebracht werden können. Die Auswahl für die Elektrodenmaterialien ist dadurch beträchtlich erweitert, da nicht mehr auf die thermische Stabilität der Elektroden geachtet werden muß.

Als bevorzugtes Substratmaterial wird Silizium gewählt, da es sowohl die Epitaxie der ferroelektrischen Schicht unterstützt, als auch zur Aufnahme der integrierten Schaltungen geeignet ist, welche zur Herstellung von Halbleiterspeichern zum Ansteuern, Schreiben und Lesen erforderlich sind. Prinzipiell sind jedoch auch andere Halbleitersubstrate geeignet, in denen sich hochintegrierte Schaltungen realisieren lassen.

Für die Erfindung geeignete ferroelektrische Materialien sind beispielsweise Perowskite aus der Familie der Bleizirkonattitanate (PZT). Deren Eigenschaften lassen sich durch Dotierung in einem weiten Feld variieren und bezüglich verschiedener Parameter optimieren. Geeignete Dotierstoffe für PZT sind beispielsweise Mangan, Lanthan, Nickel oder Niob oder anderweitig aus der Gruppe der Übergangsmetalle, insbesondere der dritten bis achten Nebengruppe im Periodensystem der Elemente ausgewählt.

Weitere geeignete Ferroelektrika sind beispielsweise Wismut- und Bariumtitanat, Niobate des Strontium oder Bariums oder weitere ferroelektrische Verbindungen. Besonders bevorzugt sind unipolare Ferroelektrika, die zwar nur schwierig herzustellen sind, im orientierten Zustand jedoch nur eine Achse aufweisen, in der eine Polarisierung möglich ist. Ein dermaßen orientierter Kondensator weist eine besonders einfache Polarisierbarkeit mit sich stark unterscheidenden Schaltzuständen auf. Ganz generell müssen für die Erfindung geeignete Ferroelektrika eine hohe Polarisierbarkeit und eine gute Schaltbarkeit besitzen und epitaktisch erzeugbar sein.

Für die Epitaxie der ferroelektrischen Schicht sind zur Gitteranpassung Bufferschichten erforderlich. Dies sind ebenfalls einkristalline epitaktische Schichten, die elektrisch isolierend und ausreichend dünn sein sollen. Zur Herstellung supraleitender Schichten sind bereits eine Reihe von Bufferschichten entwickelt worden, die auch im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt wer-

den können. Geeignete Materialien sind beispielsweise Zirkonoxid, Yttriumoxid, Magnesiumoxid oder mit Yttrium stabilisiertes Zirkonoxid.

Im folgenden wird das Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Kondensatoranordnung anhand eines Ausführungsbeispiels und der dazugehörigen vier Figuren näher erläutert.

Die Figuren zeigen im schematischen Querschnitt verschiedene Verfahrensstufen bei der Herstellung der Kondensatoranordnung und eines daraus hergestellten Halbleiterspeichers.

Fig. 1 Als Substrat 1 wird ein Siliziumwafer gewählt, welcher beispielsweise (100)-orientiert ist. Auf der gereinigten Oberfläche des Substrats 1 wird nun zunächst eine Bufferschicht 2 zur Anpassung des thermischen Ausdehnungsverhaltens und der kristallographischen Gitterverhältnisse abgeschieden. Die Schichtdicke der Bufferschicht beträgt ca. 50 bis 200 nm. Dafür wird ein Verfahren gewählt, welches das epitaxiale Wachstum der Bufferschicht 2 unterstützt. Geeignete Verfahren sind beispielsweise Sputtern, MOCVD oder MBE (Molekularstrahlepitaxie). In Abhängigkeit von dem Material für die später aufzubringende ferroelektrische Schicht können zur Gitteranpassung weitere Bufferschichten erforderlich sein, um die erforderliche Gitteranpassung in mehreren kleineren Stufen durchzuführen. Die zumindest eine Bufferschicht 2 dient im weiteren Verfahren außerdem als Sperre für Diffusionen aus dem Substrat in die ferroelektrische Schicht und umgekehrt.

Über der Bufferschicht 2 wird nun die ferroelektrische Schicht 3 aufgebracht. Dies erfolgt ebenfalls mit einem entsprechenden Abscheideverfahren, mit dem auf großen Flächen dichte und homogene epitaktische Schichten der gewünschten Zusammensetzung und Stöchiometrie erzeugt werden können. Vorzugsweise wird ein Verfahren gewählt, welches mit üblichen in der Mikroelektronik gebräuchlichen Verfahren verträglich ist. Im wesentlichen sind dies die bereits zur Herstellung der Bufferschicht verwendeten Verfahren, mit denen sich qualitativ hochwertige Schichten erzeugen lassen.

Da die Schichtdicke der ferroelektrischen Schicht 3 proportional zur später zur Verfügung stehenden Kondensatorfläche und damit zur Kapazität der Kondensatoren ist, wird eine möglichst hohe Schichtdicke von zum Beispiel 1 μm angestrebt, die deutlich über den bisher verwendeten Schichtdicken für den planaren Aufbau bekannter Halbleiterspeicher mit ferroelektrischen Schichten liegt.

Im nächsten Schritt wird eine Isolationsschicht 4 über der ferroelektrischen Schicht 3 abgeschieden. Die Auswahl dafür geeigneter Materialien ist abhängig von der Art der ferroelektrischen Schicht 3. Geeignet sind in der Siliziumhalbleitertechnik gebräuchliche Isolationsschichten aus Siliziumoxid, Siliziumnitrid oder einem Glas. Die Schichtdicke der Isolationsschicht 4 ist frei wählbar und beträgt beispielsweise 1 μm . Da die Isolationsschicht im späteren Strukturierungsverfahren als Maske dient, kann die Schichtdicke auch höher gewählt werden, da während der Strukturierung ein gewisser Abtrag stattfindet.

Im nächsten Schritt wird die ferroelektrische Schicht 3 samt der darüber aufgetragenen Isolationsschicht 4 strukturiert. Vorzugsweise wird dazu ein Muster zueinander paralleler Streifen gewählt, wobei die Breite der verbleibenden Stege dem Elektrodenabstand der späteren Kondensatoren entspricht. Ein geeigneter Elektrodenabstand liegt auf jeden Fall unter 500 nm, vorzugsweise zwischen 200 und 400 nm. Damit ist gewährleistet,

daß sich die Polarisierung des Kondensators bei den in der Mikroelektronik gebräuchlichen Betriebsspannungen von beispielsweise 5 Volt noch sicher schalten läßt. Der Abstand der Stege zueinander ist abhängig von der gewünschten Integrationsdichte bzw. von der Fläche, die für eine jedem Kondensator zugehörige Halbleiterspeicherzelle zur Verfügung steht. Beispielsweise wird ein konzipierter Halbleiterspeicher mit einem Gigabit Speicherkapazität pro Speicherzelle eine Fläche von ca. 1 μm^2 zur Verfügung haben, auf welcher neben dem Kondensator noch der Auslesetransistor samt der dazugehörigen Verschaltung Platz finden muß. Eine für diesen Speicher gebräuchliche horizontale Größenordnung liegt daher im Bereich von 0,5 μm und darunter.

Zur Strukturierung können bekannte "trocken" arbeitende Verfahren eingesetzt werden wie beispielsweise Plasmaätzen oder reaktives Ionenätzen. Zur Definition des Strukturierungsmusters wird eine Photolacktechnik verwendet, wobei im weiteren Verfahren die zunächst geätzte Isolationsschicht 4 als Maske für die darunterliegende ferroelektrische Schicht 3 dienen kann. In Fig. 2 sind stellvertretend zwei aus der ferroelektrischen Schicht 3 herausgeätzte Stege 5 mit über den Stegen noch intakter Isolationsschicht 4 dargestellt. Das Strukturierungsverfahren wird vorzugsweise so anisotrop eingestellt, daß vertikale Seitenwände der Stege 5 erzeugt werden.

Als nächstes werden die durch die ferroelektrischen Stege 5 definierten Kondensatoren mit Elektroden versehen. Dazu sind verschiedene Verfahren geeignet. Möglich ist es beispielsweise, über der gesamten in Fig. 2 dargestellten Anordnung eine konforme Elektrodenschicht abzuschneiden und in einem weiteren Schritt so zu strukturieren, daß ausschließlich die Seitenwände der Stege mit einer Elektrodenschicht bedeckt sind. Möglich ist es auch, die Gräben zwischen den Stegen 5 zunächst mit weiterem Isolationsmaterial bzw. mit einem Dielektrikum aufzufüllen. Zur Definition der Elektroden werden dann die Seitenflächen der Stege vollständig oder teilweise freigelegt, beispielsweise durch Ätzen entsprechender Löcher oder Gräben neben den Stegen 5 und parallel zu diesen. Diese Gräben können dann selektiv mit Elektrodenmaterial gefüllt werden. Im erstgenannten Fall wird nach der konformen Abscheidung und der Strukturierung der Elektrodenschicht die noch verbleibenden Zwischenräume zwischen den mit Elektroden beschichteten Stegen ebenfalls mit einem Dielektrikum aufgefüllt.

In Fig. 3 ist die so erzeugte Anordnung im schematischen Querschnitt dargestellt. Ein Einzelkondensator besteht nun aus dem stegförmig in einer Breite d strukturierten Ferroelektrikum 5 und jeweils zwei auf den Seitenflächen der Stege 5 aufgetragenen Elektrodenschichten 6. Jeweils zwei benachbarte Kondensatoren sind durch dazwischenliegendes Dielektrikum 7 voneinander getrennt und von den Resten 8 der ursprünglichen Isolationsschicht 4 bedeckt.

Da sämtliche bisher eingesetzte Strukturierungen entlang paralleler Strukturlinien durchgeführt werden können, ist die Maskentechnik und Maskenausrichtung besonders einfach durchzuführen. Erst in weiteren Schritten werden die Kondensatoren durch quer zu den Stegen verlaufende Strukturierungsschritte in Einzelkondensatoren der gewünschten Größe bzw. der gewünschten Kapazität unterteilt.

Die erfindungsgemäß hergestellte Kondensatoranordnung bildet das Kernstück eines ferroelektrischen Halbleiterspeichers, für den eine mögliche Struktur in

Fig. 4 im schematischen Querschnitt wiedergegeben ist. Eine Speicherzelle besteht aus einem ferroelektrischen Kondensator mit einer ersten Elektrode 12, einer zweiten Elektrode 6 sowie dem dazwischen über einer Bufferschicht 2 angeordneten Ferroelektrikum 5. Die erste Elektrode 12 des Kondensators ist mit der Drive-line verbunden, über die ein "Beschreiben" der Speicherzelle bzw. die Polarisierung des Kondensators bewirkt werden kann. In unmittelbarer Nähe des Kondensators ist ein Feldeffekttransistor als Auslesetransistor angeordnet, bestehend aus Source- und Draingebieten 9, 13 sowie der Gateelektrode 11, die mit der Word-line verbunden ist. Die zweite Elektrode 6 des Kondensators ist mit einem ersten der Source- und Draingebiete 13 und die Bit-line mit dem zweiten der Source- und Draingebiete 9 des Feldeffekttransistors verbunden.

Ein Halbleiterspeicher unter Verwendung der erfindungsgemäßen Kondensatoranordnung mit integrierter Verschaltung weist zusammengefaßt folgende Vorteile auf:

Die Kondensatoren zeigen wegen der einkristallinen ferroelektrischen Schicht ein optimales Schaltverhalten. Einkristallines Material hat außerdem den weiteren Vorteil, daß es exakt strukturierbar ist, was insbesondere für Speicherkondensatoren mit Abmessungen im sub- μm -Bereich für Halbleiterspeicherchips mit hoher Kapazität (größer gleich 256 Megabit) erforderlich ist. Bekannte Halbleiterspeicher mit ferroelektrischen Kondensatoren verwenden polykristalline ferroelektrische Schichten, die nicht exakt strukturierbar sind, zu unsauberen Grenzflächen und damit zu Grenzflächenproblemen führen können. Gegenüber diesen bekannten ferroelektrischen Kondensatoren werden außerdem diejenigen Grenzflächenprobleme vermieden, die bei der Abscheidung der ferroelektrischen Schicht bei optimalen hohen Temperaturen von bis zu 900°C in Verbindung mit darunterliegenden Schichten auftreten können. Dadurch werden auch die Effekte vermieden, die bei bekannten ferroelektrischen Halbleiterspeichern zu einer Ermüdung (Fatigue-Prozeß) nach ca. 10^{10} Schaltzyklen führen.

Es können die in der Halbleitertechnologie üblichen Elektrodenmaterialien verwendet werden, so daß die Herstellung des ferroelektrischen Kondensators in bekannten Halbleiterbearbeitungsschritten und Verfahren bequem möglich ist.

Mit der Erfindung ist es außerdem möglich, Halbleiterspeicherchips mit erhöhter Speicherkapazität herzustellen, da deren Flächenbedarf sowohl gegenüber bekannten ferroelektrischen Kondensatoren als auch gegenüber bekannten üblichen Speicherzellen deutlich verringert ist. Ein ferroelektrischer Kondensator bzw. eine Speicherzelle mit ferroelektrischem Kondensator ist außerdem nichtflüchtig und unempfindlich gegen elektromagnetische Strahlung, beispielsweise gegen über Alphastrahlung.

Patentansprüche

1. Anordnung von Kondensatoren über einem monokristallinen Halbleitersubstrat (1), bei der das Kondensatordielektrikum eine monokristalline ferroelektrische Schicht (5) ist und bei dem die Elektroden (6) senkrecht zum Substrat (1) angeordnet sind.
2. Anordnung nach Anspruch 1, bei der die monokristallinen ferroelektrischen Schichten über zumindest einer Bufferschicht (2) angeordnet sind, die

ein epitaxiales Wachstum der ferroelektrischen Schicht (3) erlaubt.

3. Anordnung nach Anspruch 1 oder 2, bei der das Material der ferroelektrischen Schicht (3) aus der Familie der Bleizirkonattitanate ausgewählt ist.

4. Anordnung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei dem das Substrat (1) aus kristallinem Silizium ausgebildet ist.

5. Anordnung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei dem die Elektroden (6, 12) aus Platin ausgebildet sind.

6. Anordnung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, bei der jeder Kondensator Teil einer Halbleiterspeicherzelle mit zumindest jeweils einem in das Halbleitersubstrat (1) integrierten Auswahltransistor ist.

7. Anordnung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, bei dem die Bufferschicht (2) ausgewählt ist aus Zirkonoxid, Yttrium stabilisiertem Zirkonoxid, Magnesiumoxid, Yttriumoxid oder Strontiumtitanat.

8. Verfahren zur Herstellung einer Anordnung von Kondensatoren mit monokristallinen ferroelektrischen Schichten (3) über einem monokristallinen Halbleitersubstrat (1) mit den Schritten

- Erzeugen zumindest einer epitaxialen Bufferschicht (2) über dem Halbleitersubstrat (1)
- Epitaktisches Abscheiden einer ferroelektrischen Schicht (3) über der zumindest einen Bufferschicht (2)
- Erzeugen einer Isolationsschicht (4) über der ferroelektrischen Schicht (3)
- Strukturierung der Isolationsschicht (4) und der ferroelektrischen Schicht (3) in Stege (5) mit annähernd vertikalen Seitenwänden
- Abscheiden eines Elektrodenmaterials, bis zumindest die Seitenwände der Stege (5) damit bedeckt sind und
- Strukturieren der Stege (5) und des Elektrodenmaterials (6) zur elektrischen Trennung in Einzelkondensatoren.

9. Verfahren nach Anspruch 8, bei dem als ferroelektrische Schicht (3) eine Bleizirkonattitanatschicht mit einem Verfahren abgeschieden wird, welches ausgewählt ist aus Sputtern, MOCVD und MBE.

10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, bei dem ein Trockenätzverfahren zum Strukturieren der ferroelektrischen Schicht (3) verwendet wird.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, bei dem die Breite der Stege (5) den Elektrodenabstand der Kondensatoren bestimmt und im Bereich von 200 bis 500 nm gewählt wird.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 11, bei dem die Anordnung von Kondensatoren durch Integration von Auslese- und Schreivsaltungen in das Halbleitersubstrat zu einem hochintegrierten Halbleiterspeicher weiterverarbeitet wird.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

FIG 1

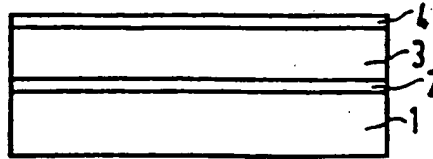


FIG 2

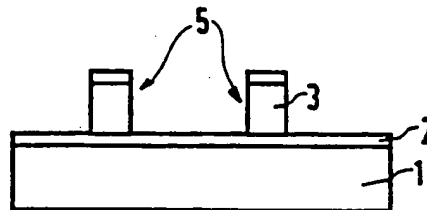


FIG 3

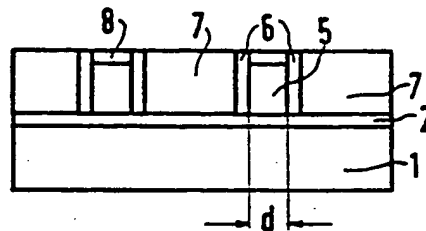


FIG 4

